

CATALYTIC OXIDATION ACTIVATED CARBON METHOD FOR TREATMENT OF WASTE WATER CONTAINING CYANOGEN

Patent number: CN1059133
Publication date: 1992-03-04
Inventor: HUAN LIN (CN); YUCHUN LU (CN); DAMING GAO (CN)
Applicant: CHANGCHUN GOLD INST STATE RUN (CN)
Classification:
- international: **C02F1/28; C02F1/74; C02F1/28; C02F1/74; (IPC1-7): C02F1/74**
- european:
Application number: CN19910104787 19910722
Priority number(s): CN19910104787 19910722

Report a data error here

Abstract of CN1059133

This invention includes a pretreatment of cyanide-bearing waste water, catalytic oxidation with active carbon and post-treatment. It adopts firstly as strong adsorption of cyanide in waste water and oxygen in air by taking the advantage of huge surface of active carbon, and then converts them into non-poisonous ammonia and bicarbonate by catalytic action of bivalent copper ions. This invention improves the labour intensity and working conditions of workers, lowers the production cost and simplifies the technology.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

THIS PAGE BLANK (USPTO)

[19] 中华人民共和国专利局

[11] 公开号 CN 1059133A



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 91104787.5

[51] Int. Cl.⁵
C02F 1/74

[43] 公开日 1992年3月4日

[22] 申请日 91.7.22

[71] 申请人 国营黄金管理局长春黄金研究所
地址 130000 吉林省长春市国营黄金管理局长
春黄金所

[72] 发明人 林 桓 鲁玉春 高大明

[74] 专利代理机构 三友专利事务所
代理人 杨佩璋

说明书页数: 7 附图页数: 2

[54] 发明名称 处理含氰废水的活性炭催化氧化法

[57] 摘要

本发明涉及含氰废水的活性炭催化氧化法。本发明包括含氰废水预处理、活性炭催化氧化处理和后处理。本发明利用活性炭的巨大表面积首先对空气中的氧和废水中的氰的强烈吸附,然后在二价铜离子的催化作用下反应生成无毒的氨和碳酸氢盐。本发明改善了工人劳动强度和操作环境,保证了处理效果,适用于边远山区黄金矿山的含氰废水处理,成本低廉,工艺简单。

(BJ)第1456号

<18>

权 利 要 求 书

1、含氰废水处理法，其特征在于：采用催化氧化法除氰，其工艺流程包括：

a、预处理

含氰量为 $20 \sim 100 \text{ mg/l}$ 的含氰废水或含氰尾矿坝溢流水在预处理罐内通过，进行预处理，在该预处理罐中只装有活性炭，将废水中部分重金属（其中也包括金和银）以及悬浮固体粒子截留；

b、活性炭催化氧化处理

经过预处理的含氰废水在催化氧化反应罐中进行活性炭催化氧化反应，在所说的反应罐中设有浸过硫酸铜的活性炭床，在该反应罐中活性炭厚度为 $600 \sim 900$ 毫米，装活性炭体积为 $1.88 \sim 2.80$ 立方米，孔隙度为 $23 \sim 28\%$ ，含氰废水流速为 $1.5 \sim 4$ 立方米/小时，空气压力为 $0.27 \sim 0.32$ 公斤/平方厘米，空气量 $250 \sim 350$ 立方米/小时，罐内温度为常温，压力为常压，含氰废水从反应罐上部进入后，由分配器分散后均匀地喷淋在浸过硫酸铜的活性炭上，在该活性炭表面形成一层薄水膜，废水依靠重力下流，与罐底部引入的空气逆流接触，在该活性炭表面上经二价铜离子的催化，完成固体-液体-气体三相膜式催化反应步骤，处理的废水含氰 0.5 mg/l 以下，从反应罐底部流出。

c、后处理

从催化氧化罐流出的含氰在 0.5 mg/l 以下的废水进入后处理罐中进行后处理，罐中只装有活性炭，活性炭将废水中含铜量从 5 mg/l 降到 1 mg/l 以下。

2、按照权利要求1所说的含氰废水处理法，其特征在于：所说的浸过硫酸铜的活性炭由活性炭在每立方米溶液中含 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为 $25 \sim 42$ 公斤的硫酸铜溶液中吸附约2小时和吸附该溶液量为 0.6 立方米左右制成。

3、按照权利要求1所说的含氰废水处理法，其特征在于：当浸过硫酸铜的活性炭经过一定时间使用后失去活力时，对该活性炭进行再生处理，其中，用含盐酸 2% 水溶液经催化反应罐的分配器对活性炭喷淋 $1 \sim 2$ 小时，然后从反应罐下部通入空气约1小时，使浸过硫酸铜的活性炭复活性，在穿出活性炭层放空的空气中含有少量氢氰酸，这部分带有氢氰酸气体的空气进入碱吸收装置

吸收氢氰酸后排入大气，然后，对恢复活性的浸硫铜活性炭以硫酸铜溶液喷淋在其上，以便补充少量流失的二价铜离子后，进入下一周期使用阶段。

4、按照权利要求1所说的含氰废水处理法，其特征在于：所说的含氰尾矿坝溢流水是：进入尾矿坝前的含氰 200 mg/l 左右的澄清水在尾矿坝暴露至少 $24\sim 36$ 小时，消除了部分氰后从尾矿坝溢流下来的废水，该废水进入废水处理管道前含氰量为 $20\sim 100\text{ mg/l}$ 。

处理含氰废水的活性炭催化氧化法

本发明涉及废水处理领域，特别是活性炭催化氧化法处理黄金矿山的含氰废水的方法。

在黄金矿山我国大都采用液氯法处理含氰废水，该法处理深度比较高，工艺比较简单，它的缺点是在操作时逸出氯气，对操作工人刺激较大，水盐化较重，处理成本高，处于边远山区的我国黄金矿山运输液氯困难较大，所以用氯化法的黄金矿山常处于停产或半停产状态；我国也有的矿山使用酸化法，酸化法的突出优点是：适合含氰较高的废水，回收 CN^- 进行循环使用。但该法投资高，而且一次处理不合格，需要进行二次处理，成本也较高；也有的矿山采用 SO_2 空气法处理含氰废水，效果很好，但也存在 SO_2 的来源问题，处理成本也不低。

US 4 812 243 是处理含奇性氰化物和金属的电镀废水方法，解决了在加热中产生不溶解垢问题。但反应器在通入空气情况下，需在 $232^\circ C$ 和 $11.720 KPa$ 下操作以便分解氰化物，还要间断地滴入硝酸除垢。工艺比较复杂，设备要求高，成本也高。

本发明目的在于：提供一种适于边远山区黄金矿山用的、设备投资少、操作简便、生产成本低、材料来源方便的高效含氰废水的处理方法。

本发明目的是这样达到的：采用活性炭催化氧化法对含氰废水进行处理，在该催化氧化法中对含氰废水进行预处理、活性炭催化氧化处理和后处理，在该催化氧化处理中，在预先浸有作为催化剂的二价铜离子的活性炭上，并在有足够氧存在下，使含氰废水进行气-液-固三相膜式催化氧化反应，从而本发明目的就完全达到了。

以下结合附图对本发明详细说明。

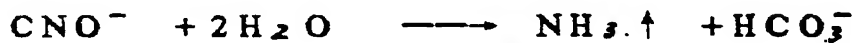
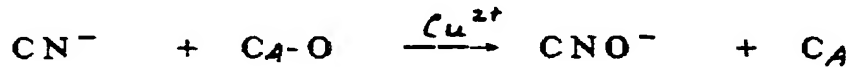
附图1是本发明工艺流程图；

附图2是本发明实施例的工艺流程图。

活性炭常用于水处理，活性炭每克内表面面积达 $420 \sim 1700$ 平方米，能强烈吸收气体、固体或液体中的离子或胶体悬浮微粒，因此，活性炭的巨大内表面积能强烈吸附空气中的氧气以及含氰废水中的氰根。根据中国国家标准

准，在污水综合排放标准GB 8978-80中规定，氰化物属第二类污染物，氰化物在总排口达到国家规定的工业废水排放标准为：含氰0.5毫克/升以下。本发明方法所处理的废水最终应该达到这个标准。本发明的核心就是利用预先浸有作为催化剂的二价铜离子的活性炭上，在有足够氧存在的条件下所进行的气-液-固三相膜式催化氧化反应。这种反应进行的速度很快，在几分钟之内就可完成。

首先活性炭对空气中的氧和废水的氰作强烈吸附，然后在二价铜离子的催化作用下反应生成氰酸盐，氰酸盐再水解生成氨和碳酸氢根离子，具体反应式如下：



式中 C_A 为活性炭； C_A-O 为富氧活性炭。

从上述反应可以看出，在活性炭的表面上的 CN^- ，在有氧存在下，以二价铜离子作为催化剂，第一步 CN^- 被氧化成 CNO^- ，第二步 CNO^- 被氧化成 HCO^- 和 NH_3 。根据这一原理，本发明采用在活性炭的表面上吸附一定量的二价铜离子作为催化剂，通空气后，空气中的氧作为氧化剂完成除氰的作用。因此，本发明称为活性炭催化氧化法处理含氰废水方法。

催化氧化法处理含氰废水的除氰效果与PH值、反应时间、鼓风量、活性炭品种等因素都有关系。以下是以简易的试验对几个单因素进行摸底，以便进一步扩大试验。

1) 被炭吸附的硫酸铜液量对除氰的影响

取含氰231.5mg/l溶液200ml，炭1g，用硫酸将PH值调整为8，除氰反应时间30分钟，用1毫升硫酸铜溶液相当于20毫克二价铜离子的不同加量，先使活性炭吸附铜后再除氰，结果如下表：

表 1

项目 \ 加铜量 ml	0.5	1	2	4
残液含氰 (mg/l)	179.47	151.64	130.10	96.32
去除率 (%)	22.48	34.51	43.84	58.39

从上表 1 可见, 随着吸附于活性炭的硫酸铜液量的增加, 除氰率随着增加, 最佳加硫酸铜量为 4 ml, 相当于每 1 公斤活性炭加 80 克铜。炭吸附的铜, 在处理废水后大部分留在炭上, 消耗铜少, 流失也小, 而且浸铜后的活性炭可以补加铜后循环使用, 比在废水内加铜有利, 因此采取将活性炭浸于二价铜盐溶液中吸附铜的方法。炭中吸附的硫酸铜量如大于 4 ml, 则效果下降。

2) 炭吸附铜后与废水反应时间对除氰的影响

取含氰 231.5mg/l 溶液 500 毫升, 用硫酸调整为 PH 为 8, 用 1 毫升相当于 20 毫克二价铜离子的硫酸铜溶液 4 毫升和 1 克活性炭, 除氰反应时间对除氰影响, 如表 2 所示:

表 2

项目 \ 时间 (分钟)	5	10	40	60
铜加量 (ml)	4	4	4	4
残液含氰 (mg/l)	190.54	178.25	173.12	166.98
去除率 (%)	17.69	23.00	25.22	27.87

从上表可见, 从 5 分钟到 60 分钟, 除氰率略有增加, 变化不大。从而进一步说明催化氧化法的气-液-固三相膜式反应在较短的时间内, 即在几分钟内就可完成, 因此, 处理时间对氰去除率影响不大, 在反应中时间因素不很重

要。

3、PH对除氰的影响

用上述第2节浸铜活性炭和同样含氰废水，用硫酸调整PH值，随着PH值的下降，降氰率随着增加，也即在酸性条件下除氰效果较好。考虑到黄金矿山尾矿为碱性，如把PH值调整到酸性，必然要消耗大量的酸，同时在加酸后又随时有HCN逸出，污染环境，对设备的防腐蚀性要求高，而黄金矿山尾矿溢流水的PH值一般为6~8，所以在工业性试验中选择PH值为6~8，无需加酸。

4、盐酸再生浓度试验

硫酸的再生效果没有盐酸好，所以选择盐酸进行再生试验。取3克失去活性的浸硫酸铜活性炭，分别用盐酸浓度为2、4、7%的盐酸水溶液进行再生试验，再生时间30分钟，然后分别放到含氰202.83mg/l的200ml溶液中进行吸附，试验数据如表3所示：

表3

项目 \ 盐酸浓度(%)	2	4	7
残液含氰(mg/l)	156.73	171.07	170.7
去除率(%)	22.73	15.66	15.84

从上表可见，盐酸浓度为2%时效果很好，再增加酸的浓度时除氰效果还略有下降，因此盐酸的浓度对再生活性炭影响不大，只要有足够的酸就可以了。

根据以上对催化氧化去氰单个因素的摸底，设计了本发明方法的流程，该流程见附图1。在流程中首先将含氢废水或含氰尾矿坝溢流水先在预处理罐中进行预处理，在预处理工序中将废水中的部分重金属离子（其中也包括金和银）以及悬浮固体粒子截留，为下一工序的活性炭催化氧化创造有利条件。经预处理后的水可以直接返回选矿厂作为洗涤用水，这样含氰废水只需一部分进行催化氧化处理即可，处理费用低，部分回水可循环使用。预处理工序实际上是净化工序，预处理设备中只装有活性炭，废水从预处理设备下方进入，从

顶部流出，废水的进入可用泵打进，也可使含氰尾矿坝溢流水从高位降下以静压力完成进水和出水。预处理前废水含氰 $20 \sim 100 \text{ mg/l}$ ，预处理每年能回收微量金 1 公斤以上以及其它重金属，并使含氰废水变得比较澄清，便于除氰反应。

其次，将被预处理过的含氰废水进行活性炭催化氧化处理。催化氧化处理在催化氧化反应罐中在常温常压下进行。在该罐中装有活性炭，为防止漏炭还在篦子上加一层粒状焦炭，在焦炭上再铺一层尼龙网，然后在其上再铺活性炭。这里所说的活性炭是浸过硫酸铜溶液活性炭。浸活性炭所用硫酸铜溶液浓度为每立方米溶液含 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ $25 \sim 42$ 公斤，炭吸附硫酸铜溶液时间约 2 小时，活性炭吸附铜的溶液量为 0.6 M^3 ，经预处理后的废水含氰仍为 $20 \sim 100 \text{ mg/l}$ ，从催化氧化反应罐上部进入，罐中装活性炭层厚度为 $600 \sim 900 \text{ mm}$ ，装活性炭体积为 $1.88 \sim 2.80 \text{ M}^3$ ，孔隙度 $23 \sim 28\%$ ，废水流速为 $1.5 \sim 4 \text{ M}^3/\text{小时}$ 。空气经空气流量计从反应罐下部进入，空气压力为 $0.27 \sim 0.33 \text{ kg/cm}^2$ ，空气量 $250 \sim 350 \text{ M}^3/\text{小时}$ ，含氰废水从反应罐上部进入后，由分配器分散后均匀地喷淋在浸过硫酸铜的活性炭上，在活性炭表面形成一层薄水膜，废水依靠重力下流，与罐底部引入的空气逆流接触，在炭的表面上经二价铜离子的催化，完成固体—液体—气体三相膜式催化反应步骤，最后由反应罐底部流出，处理过的废水含氰在 0.5 mg/l 以下，但含铜约 5 mg/l ，为了降低该微量超标的含铜量，使废水再经后处理工序。

后处理罐内也是其中装有活性炭的装置，从催化氧化反应罐出来的废水，从后处理罐下部进入，通过活性炭层，再从罐上部流出，使除氰废水中的含铜量从 5 mg/l 降到 1 mg/l 以下，符合污水排放标准。

浸硫酸铜的活性炭经过一定时间的使用，逐渐失去活性，可用酸使其再生。其中，盐酸的效果优于硫酸，而且盐酸浓度为 2% 的溶液的效果最好。因此，在催化氧化反应罐旁另设二个槽，一个槽是硫酸铜槽，另一个槽是盐酸槽，硫酸铜溶液和盐酸溶液都可通过含氢废水的分配器从催化氧化反应罐上部进入罐中，用盐酸喷淋时间 $1 \sim 2$ 小时，然后从反应罐下部通入空气约 1 小时，使浸过硫酸铜的活性炭恢复活性，因穿出活性炭层的放空的空气中含有少量氢氟酸，可将此部分带有氢氟酸气体的空气引入碱吸收装置，使除去氢氟酸后排入

大气，以免污染环境。浸洗或淋洗后的活性炭以硫酸铜溶液喷淋在活性炭上补充少量流失的二价铜离子后进入下一周期使用阶段。

本发明方法具有很多优点，设备投资少，工艺简单，操作方便，生产成本低，适用于边远山区的黄金矿山含氰废水的处理，该法不但改善了工人的劳动条件和操作环境，而且保证了处理效果。对一个中等规模的选金厂来说，每年能节约废水处理费用几十万元人民币。

本发明方法已在河北省兴隆县挂兰峪金矿实施成功。该厂用全泥氰化—锌粉置换提金工艺，日处理矿石 50 吨左右，氰入口浓度 $20 \sim 220 \text{ mg/l}$ ，出水含氰在 0.5 mg/l 以下，以该厂的工业规模流程作为本发明实施例介绍如下：

实施例：

实验矿山在河北省兴隆县挂兰峪金矿，该矿山采用全泥氰化—锌粉置换工艺，该矿原采用漂白精处理含氰废水。在采用本发明方法中，含氰废水的含氰是为 $20 \sim 220 \text{ mg/l}$ ，其工艺流程见附图 2。

三层浓密机（1）底流加稀释水，泵入尾矿槽（2），大约尾矿浓度为 25%，由泵（3）送到二级泵站（4），再由二级泵站（4）送到新尾矿坝（5），尾矿经沉淀澄清后，上清废水经溢流管流到不渗漏坝（6），该澄清废水由不渗漏坝（6）流出口流出，进入废水处理管路，再经流量计（7）进入预处理罐（8），完成去除杂质和部分重金属离子的作用，金银得到回收，预处理后的水进入催化氧化反应罐（9），在此含氰废水经过带有二价铜离子的活性炭的表面，并在有从下方通入的充分空气存在下，使活性炭—废水—空气三相得以充分接触，完成除氰的催化氧化作用，从图中可见，预处理后的水进入罐中先经过分配器（91），该分配器是由中间管外分出多枝的带孔水管构成，废水先进入中间管，再从分枝的孔中喷出，淋在活性炭床上。此外，在该催化氧化罐的附近还设有铜槽（10），内盛硫酸铜溶液，以及盛盐酸的酸槽（11）。在反应罐另一侧设有风机（12），空气通过流量计（13）进入反应罐（9）底部，反应完成后从上部排入大气。在反应罐（9）上还设有一碱吸收装置（16），用以吸收放空空气中的氢氰酸，当活性炭使用一段时间后活性降低时，则酸液由泵送入反应罐（9）的上部，从分配器（91）往下喷淋，随后从底部返回酸槽（11），为补充流失的二价铜离子时，将硫酸铜

溶液由泵送进催化氧化反应罐(9)上部,从分配器(91)喷淋在活性炭上,再由下部返回铜罐(10),补加铜后,反应罐可继续处理含氰废水。除氰后的废水经量计(14)和老尾矿坝(15)排入河道。

以上三层浓密机(1)底流经加稀释水,尾矿大约浓度25%,澄清水含氰 200 mg/l 左右,由泵(3)送到二级泵站(4),再由二级泵站送到新尾矿坝(5),该含氰废水在新尾矿坝停留至少24~36小时进行暴露,其间受自然、大气、细菌、土壤的综合作用,经自然降解、大气曝晒、生物降解、蒸发、稀释、沉降、过滤和吸附等作用,消除了部分氰,尾矿经沉淀澄清后,上清废水溢流到不渗漏坝,再从其出口流出,进入废水处理管路,此时废水含氰 $20\sim 100\text{ mg/l}$,再经过预处理罐,催化氧化反应罐和后处理罐处理得到含氰在 0.5 mg/l 以下和含铜 1 mg/l 以下的达标废水。因此在新尾矿坝的曝露处理也是本发明附加特征之一。活性炭催化氧化的工艺参数如下:

炭层高度:830 mm

空气量: $320\sim 340\text{ M}^3/\text{小时}$

床体积: 2.6 M^3

孔隙度:25%

反应罐直径:2 M

含氰废水流速: $1.5\sim 4\text{ M}^3/\text{时}$

进入新尾矿坝的含氰废水含氰: 200 mg/l 左右

含氰废水在新尾矿坝暴露36小时

含氰废水在进入处理管道时含氰: $20\sim 100\text{ mg/l}$

反应罐内温度:常温

反应罐内压力:常压

反应罐(9)下部的空气压力: 0.3 公斤/平方厘米

炭吸附硫酸铜溶液内含 $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$:42公斤/立方米

炭吸附硫酸铜溶液:0.6立方米/次

炭吸附硫酸铜时间:2小时/次

再生酸洗液:2%盐酸

酸洗时间:1~2小时/次,随后通空气1小时。

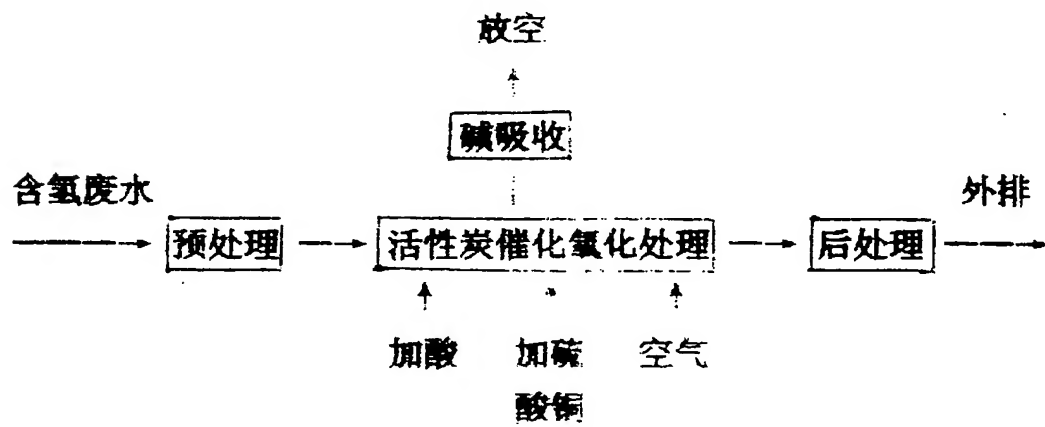


图 1

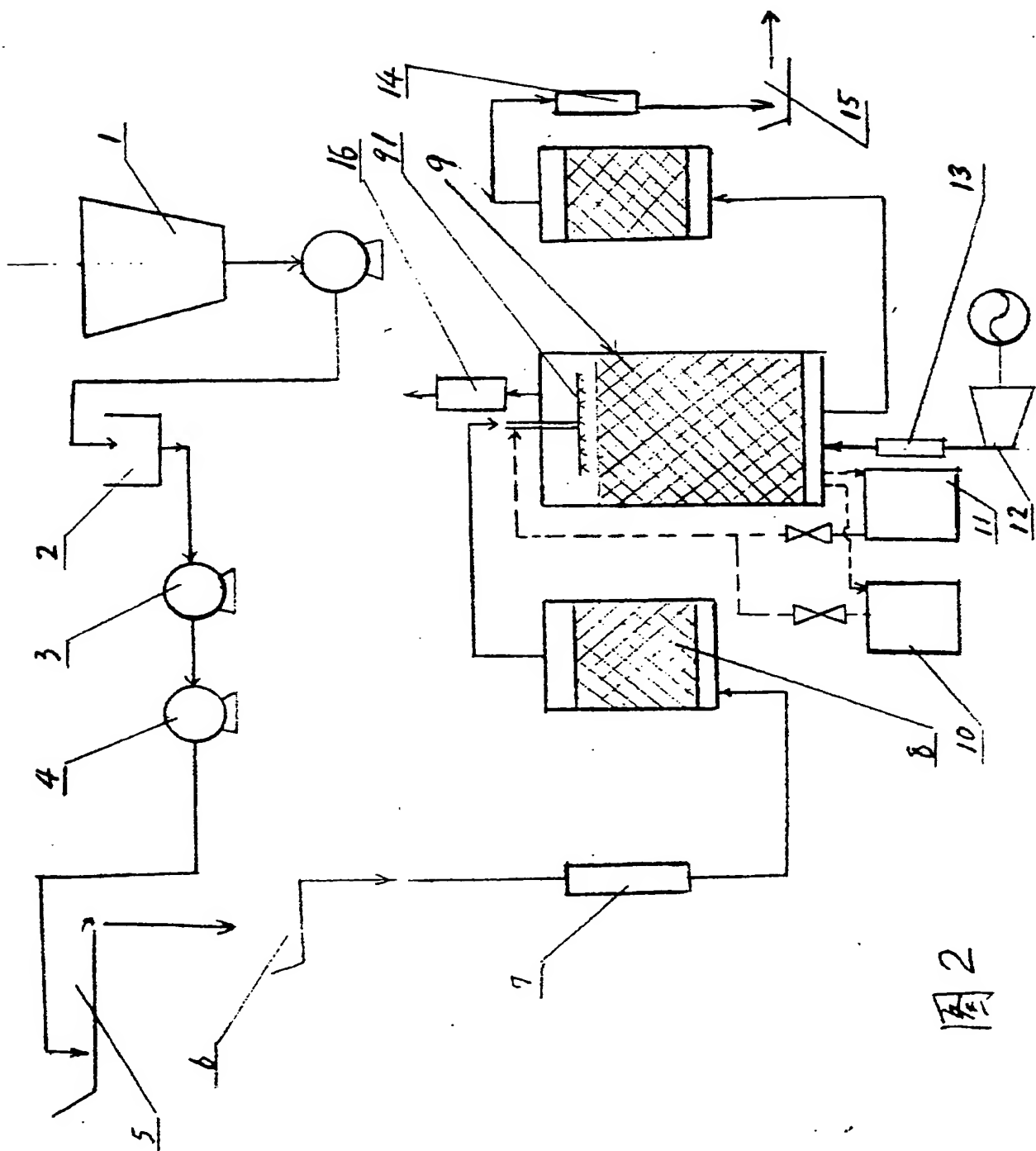


图 2

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)